

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель программы
аспирантуры
доцент К.Г. Карапетян

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА**

Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Область науки:	2. Технические науки
Группа научных специальностей:	2.6. Химические технологии, науки о материалах, металлургия
Научная специальность:	2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
Отрасли науки:	Технические Химические
Форма освоения программы аспирантуры:	Очная
Срок освоения программы аспирантуры:	4 года
Составитель:	к.т.н. Герасимов А.М.

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Химия и технология углеводородного топлива» и предназначены для проведения практических занятий с обучающимися по направлению «Химическая технология». Цели методических указаний заключаются в закреплении теоретических основ курса и формировании у обучающихся навыков научно-исследовательской деятельности.

В методических указаниях приведены теоретические сведения и практические указания, необходимые для выполнения практических работ. Основная и дополнительная литература, рекомендованная для изучения дисциплины, представлена в рабочей программе по дисциплине.

В методические указания входят также контрольные вопросы по рассматриваемым темам. Они отражают процесс реальных современных химических производств, и для их решения требуются знания химизма процессов, основных законов химии и важнейших технологических операций. В каждом разделе освещены вопросы, отражающие специфику конкретного производства, и указаны формулы, помогающие вести расчеты.

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА»

Тема 1. Процессы производства жидких синтетических продуктов из нетрадиционного углеводородного сырья

Практические занятия.

Расчет количества реагентов, необходимых для осуществления процесса газификации угля.

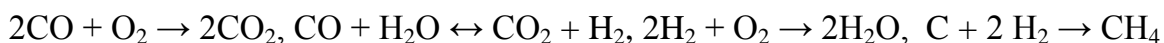
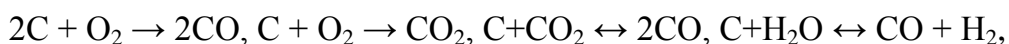
Методические указания

Теоретическое обоснование

Уголь - самый насыщенный углеродом вид ископаемого топлива. При сжигании угля на тепловых электростанциях (ТЭС) образуется в 2 раза больше CO_2 , чем в процессе сжигания природного газа. В связи с декарбонизацией мировой экономики предполагается отказаться от использования угля в качестве энергоресурса из-за превышения допустимого уровня выбросов в атмосферу твердых углеродных частиц, окислов азота. Газификация угля позволяет его использовать в переходный период декарбонизации и снижать выбросы в атмосферу.

Суть технологии подземной газификации угля состоит в бурении скважин до угольного пласта, после чего в пласте создается управляемый очаг горения. При этом используется метод дутья (воздухом или кислородом). Затем вышедший на поверхность газ очищается от серы и других примесей и может быть использован для котельных или парогазовых установок. Мировым лидером в области подземной газификации угля является Китай. В настоящее время в стране работают более 15 подобных станций. На территории СССР в 1950–1990-е годы существовало 10 промышленных станций; по сей день работает лишь Ангренская станция в Узбекистане, которая снабжает газом местную ТЭЦ. Все остальные закрылись по разным причинам. И теперь в РФ существуют лишь проекты по возрождению подземной газификации угля.

Газификация углерода описывается следующей кинетической схемой:



Большое число реакций является излишним для расчёта равновесного состава

газа с точностью, достаточной для практических целей, можно ограничиться лишь следующими из них:



Рассмотрим условия равновесия основных реакций, определяющих состав газа при газификации на парокислородном дутье твёрдых топлив. Предполагается, что горючая часть топлива, при газификации, состоит только из С. Принимаем, что в состав генераторного газа входят следующие компоненты: CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O.

Для определения процентного содержания этих компонентов в газе составляем 5 уравнений:

$$P_{CO_2} + P_{CO} + P_{CH_4} + P_{H_2O} + P_{H_2} = P_{общ}. \quad (1)$$

Уравнение (1) составлено на основании того, что сумма парциальных давлений компонентов равна общему давлению, под которым находится образовавшийся газ.

Константы равновесия для этих реакций рассчитываются по следующим уравнениям:

$$K_1 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}; \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}; \quad (3)$$

$$K_3 = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}; \quad (4)$$

$$\frac{P_{H_2O}}{2P_{O_2} + P_{H_2O}} = \frac{2P_{CH_4} + P_{H_2O} + P_{H_2}}{2P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{CO}}; \quad (5)$$

Уравнение (5) составлено, исходя из того, что отношения содержания водорода к кислороду в полученном газе и в исходной газифицируемой смеси, должны быть равны между собой.

Введем следующие обозначения:

$$P_{H_2} = x; \quad P_{CH_4} = t; \quad P_{H_2O} = y; \quad P_{CO} = z; \quad P_{CO_2} = u;$$

$$K_1 = B; \quad K_2 = A; \quad K_3 = C; \quad \frac{P_{H_2O}}{2P_{O_2} + P_{H_2O}} = D.$$

С учетом введенных обозначений уравнения (1-5) примут следующий вид:

$$u + z + t + y + x = P_{общ}; \quad B = \frac{z^2}{u}; \quad A = \frac{ux}{zy}; \quad C = \frac{t}{x^2}; \quad D = \frac{2t+y+x}{2u+y+z}.$$

После преобразований этих уравнений получим следующие два алгебраических уравнения второй степени с двумя неизвестными:

$$x + \frac{xz}{AB} + z + \frac{z^2}{B} + Cx^2 - P_{\text{общ}} = 0 ; \quad (6)$$

$$x + \frac{(1-D)}{AB}xz - Dz - \frac{2D}{B}z^2 + Cx^2 = 0 ; \quad (7)$$

Для определения величины D будем исходить из отношения водорода к кислороду в газифицируемой смеси. Принимаем, что водяной пар и кислород подаются под давлением $P_{\text{общ}}$, и отношение их давлений составляет, согласно литературным данным, 85:15, тогда:

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{85}{15} ; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{85}{15} P_{\text{O}_2} .$$

Так как $P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2} = P_{\text{общ}}$ или $P_{\text{O}_2} + \frac{85}{15} P_{\text{O}_2} = P_{\text{общ}}$, то $P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{общ}} \cdot 15}{100} = 0,15 P_{\text{общ}}$, и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 P_{\text{общ}}$.

$$\text{Тогда } D = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{2P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,85}{0,15 \times 2 + 0,85} = 0,739130.$$

В нашем случае величины K_1 , K_2 и K_3 находим из справочника:

$$K_1 = B = 39; \quad K_2 = A = 0,792000; \quad K_3 = C = 1,993758 \times 10^{-2} .$$

Подставляя значения A, B, C, D в уравнения (6, 7), получаем эти уравнения в окончательном для решения виде:

$$1) x + 3,2375 \times 10^{-2} \times xz + z + 2,564 \times 10^{-2} \times z^2 + 1,99 \times 10^{-2} \times x^2 - 1,9 = 0$$

$$2) x + 8,449883 \times 10^{-3} \times xz - 0,739 \times z - 3,7897 \times 10^{-2} \times z^2 + 1,99 \times 10^{-2} \times x^2 = 0$$

В результате решения этих уравнений численным методом (Ньютона) с применением программ для ПЭВМ, получаем следующие значения неизвестных:

$$x = 0,7914285 ; y = 0,015 ; z = 1,041601 ; u = 0,04 ; t = 0,019.$$

По этим значениям рассчитываем величины парциальных давлений газов P_{CO_2} , P_{CO} , P_{CH_4} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , сумма которых должна быть равна величине $P_{\text{общ}}$, заданной в процессе.

$$P_{\text{общ}} = 0,7914285 + 1,041601 + 0,015 + 0,04 + 0,019 = 1,91703 \text{ МПа.}$$

Парциальное давление каждого компонента газовой смеси пропорционально доле этого газа в смеси. Поэтому по рассчитанным парциальным давлениям определяем содержание соответствующих газовых компонент:

$$\text{CO}_2 : \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,04}{1,91703} \times 100 = 2,0866\% ; \quad \text{H}_2 : \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,7914285}{1,91703} \times 100 = 41,284096\% ;$$

$$\text{CO} : \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{1,041601}{1,91703} \times 100 = 54,334100 \% ; \text{CH}_4 : \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,019}{1,91703} \times 100 = 0,99112 \% ;$$

$$\text{H}_2\text{O} : \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,015}{1,91703} \times 100 = 0,782460 \% .$$

Полученный состав соответствует газу на выходе генератора, в котором содержится значительное количество водяных паров. Так как генераторный газ подвергается осушению перед тем, как подается в газовую ступень ПГУ, производим расчет состава сухого газа, в котором содержание H_2O равно 0 %:

$$\text{CO}_2 : \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,04}{1,90203} \times 100 = 2,10302 \% ; \text{H}_2 : \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,7914285}{1,90203} \times 100 = 41,60967 \% ;$$

$$\text{CO} : \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{1,041601}{1,90203} \times 100 = 54,762596 \% ; \text{CH}_4 : \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,019}{1,90203} \times 100 = 0,99893 \% .$$

В интервале 950-1000 °С равновесие практически полностью смещено вправо, а при 400-450 °С – влево. Реакции (2) и (3) экзотермичны, поэтому для них увеличение температуры приводит к уменьшению выхода продуктов. Изменение давления по-разному сказывается на протекании рассматриваемых реакций. Процесс (1) идёт с увеличением объёма, поэтому при повышении P равновесие должно сдвигаться в сторону исходного вещества (CO_2) и должно уменьшать содержание CO в конечном газе. Реакция (3), напротив идёт с уменьшением объёма, поэтому для неё увеличение P благоприятно, т. к. приводит к увеличению равновесного выхода метана. В реакции (2) объём реагирующих веществ не изменяется. Поэтому состав равновесной смеси не зависит от давления.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7];дополнительная: [8-10].

Контрольные вопросы

1. Какие основные тенденции наблюдаются в газификации твердых топлив?
2. Опишите механизм газификации угля.
3. Какие из реакций, протекающих при газификации, обратимы, а какие – нет?
4. Как влияют температура и давление на отдельные стадии процесса газификации?
5. Различается ли состав газа на выходе из генератора и на входе в ПГУ?

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Иванова, И.В. Теория горения топлива. Технический анализ твердого

топлива [Электрон-ный ресурс] : учебное пособие / И.В. Иванова, А.Ф. Смоляков, И.Н. Дюкова, А.А. Куликов. — Элек-трон. дан. — Санкт-Петербург :СПбГЛТУ, 2016. — 32 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/74025>. — Загл. с экрана.

2. Воробьев, Б.М. Уголь мира. Т. III: Уголь Евразии [Электронный ресурс] / Б.М. Воробьев. — Электрон.дан. — Москва : Горная книга, 2013. — 752 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/74396>. — Загл. с экрана.

3. Западно-Сибирские торфяники и цикл углерода: прошлое и настоящее [Электронный ре-сурс] : материалы конференции. — Электрон.дан. — Электрон.дан. — Томск : ТГУ, 2017. — 176 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/108568>. — Загл. с экрана.

4. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов [Электронный ресурс]: Монография / Кузнецов Б.Н., Грицко Г.И. - Новосибир.:СО РАН, 2012. - 212 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=482287>. — Загл. с экрана.

5. Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехи-мического комплекса. Сборник материалов [Электронный ресурс]. — Электрон.дан. — Казань : КНИТУ, 2012. — 173 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73379>. — Загл. с экрана.

6. Химия и технология нефти и газа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.А. Синицин. - 2-е изд., испр. и доп. — Электрон.дан. — М.: Форум, 2009. - 400 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=182165>. — Загл. с экрана.

7. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

8. Копытов, В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современ-ное состояние дел и перспективы развития [Электронный ресурс] / В.В. Копытов. — Электрон.дан. — Вологда : "Инфра-Инженерия", 2017. — 504 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/95761>. — Загл. с экрана.

9. Экологические последствия добычи, транспортировки и переработки

ископаемого топлива [Электронный ресурс] / С.М. Говорушко. — Электрон.дан. — М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 208 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=517112>. — Загл. с экрана.

10. Пономарева, Г.А. Основы геологии угля и горючих сланцев [Электронный ресурс] : учеб-ное пособие / Г.А. Пономарева. — Электрон.дан. — Оренбург : ОГУ, 2015. — 120 с. — Режим дос-тупа: <https://e.lanbook.com/book/97972>. — Загл. с экрана.